

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕТОК,
ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

Народицкая Е. Я., Ходжаева И. Д., Куличихин С. Г.,
Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В.,
Малкин А. Я.

Низкомолекулярные ПДМС-каучуки вулканизуют в основном реакциями по концевым гидроксильным группам полифункциональными сшивирующими агентами [1, 2].

Вулканизация проходит с большим выходом сетчатого полимера ($\geq 90\%$), и, поскольку побочные реакции практически отсутствуют, образующиеся высокоэластичные сетки имеют незначительное количество таких дефектов, как свободные концы или петли. Они относятся к модельным сеткам с заранее известным (и контролируемым) строением: количеством узлов и соответственно ММ цепей между узлами M_c [3—9], значения которой должны быть равны M_n каучука до реакции структурирования [10].

В работах [3—7] ПДМС с концевыми гидроксильными группами вулканизовали тетраэтоксиленом (ТЭС) в присутствии в качестве катализатора бис-этилгексаноата олова или структурирование осуществляли по другим функциональным группам [8, 9]. Исследование сеток проводили равновесным набуханием ПДМС в бензоле и известными механическими методами, снимая изотермические деформационные кривые [3—8] или их динамические характеристики [9].

Однако ни в одной из цитируемых работ не изучали макрокинетику процесса формирования сетчатых структур на основе ПДМС, представляющую несомненный интерес для исследования механизма макромолекулярной реакции и оценки влияния на ее ход различных факторов.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей образования сетчатых структур на основе α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанового каучука методами золь-гель-анализа и реокинетическим методом (основан на регистрации изменений динамического модуля упругости в процессе вулканизации каучука), примененным нами ранее для изучения макрокинетики структурирования ПДМС [11].

Исследования проводили на низкомолекулярном каучуке промышленной марки СКТН-Г ($M_n=3,4 \cdot 10^4$, $M_w=6,8 \cdot 10^4$), который вулканизовали ТЭС в присутствии катализатора диэтилдикаприлата олова (ДЭДКО).

Композицию готовили перемешиванием 100 вес. ч. ПДМС, 4 вес. ч. ТЭС и 1 вес. ч. ДЭДКО (соотношения компонентов соответствовали применяемым в реальных системах).

Для изучения кинетики структурирования ПДМС использовали метод золь-гель-анализа [12]. В применении к полимеру, достаточно быстро сшивавшемуся при комнатной температуре, необходимо было отработать методику отбора и анализа проб, позволяющую определять степень превращения при заданном времени реакции. С этой целью сразу после смешения компонентов композицию выливали на кювету из оргстекла и с момента потери текучести (через ~ 30 мин) отбирали пробы, переносили их в фильтры из перкаля, взвешивали и помещали в толуол, предварительно охлажденный до $-40 \pm -60^\circ$. Реакое понижение температуры практически останавливало реакцию, а наличие избытка растворителя способствовало постепенному удалению из образцов непрореагировавших компонентов. Экстракцию холодным толуолом продолжали в течение 1 сут, после чего образцы помещали в аппарат Сокслета и проводили экстракцию горячим толуолом в течение 8—10 ч для полного удаления золь-фракции, содержание которой рассчитывали по формуле $S = (P_0 - P_s)/P_0$, где P_0 и P_s — вес исходного и высущенного после экстракции образца.

Высушенные после экстракции образцы помещали затем в толуол при 20° на 48 ч и определяли равновесную степень набухания по изменению массы $Q_\infty = (P_\infty - P_s)/P_s$, где P_∞ — вес набухшего образца.

Объемную долю набухшего полимера вычисляли по формуле

$$U_{2m} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_k}{\rho_p} \cdot Q},$$

где ρ_k и ρ_p — плотности ПДМС и толуола (1,04 и 0,87 г/см³ соответственно).

По содержанию золь-фракции рассчитывали индекс сшивания $\gamma = 1/(S+1/S)$ (число звеньев, по которым произошло структурирование в пересчете на среднечисленную макромолекулу).

Изменения динамического модуля упругости регистрировали на эластовискозиметре «Вискоэл-2М» [13] при фиксированной частоте колебаний 50 Гц и 20°.

Наблюдаемое изменение содержания золь-фракции при вулканизации подтверждает возможность получения кривой структурирования ПДМС с использованием описанной выше методики. Равновесное значение золь-

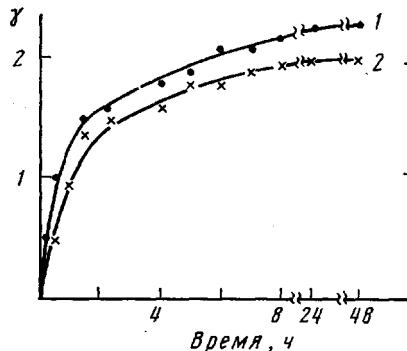


Рис. 1

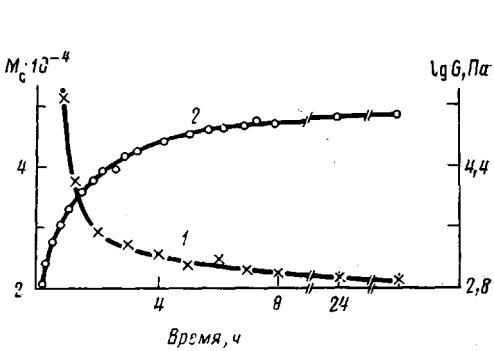


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени сшивания γ (1) и обратной степени набухания Q_∞^{-1} (2) в процессе структурирования ПДМС при 20°

Рис. 2. Изменение ММ отрезков цепи между узлами сетки M_c (1) и модуля упругости G (2) в процессе вулканизации ПДМС при 20°

фракции в исследуемой композиции достигается за 24 ч и составляет 9–10%.

Изменение γ и величины обратной равновесной степени набухания Q_∞^{-1} представлено на рис. 1. Как видно, изменения этих параметров симметричны и качественно отражают макрокинетику процесса вулканизации ПДМС.

Для количественной оценки изменения M_c в процессе структурирования методом золь-гель-анализа использовали уравнение Флори [10]

$$M_c = -F V_0 \rho U_{2c}^{2/3} U_{2m}^{1/3} / \ln(1 - U_{2m}) + U_{2m} + \chi_1 U_{2m}^2,$$

где ρ — плотность каучука; V_0 — мольный объем растворителя (для толуола 106,85 см³/моль); U_{2c} — объемная доля структурированного каучука без учета золя; U_{2m} — объемная доля каучука в набухшем до равновесия геле; F — фронт-фактор, учитывающий неаффинный характер деформации реальной сетки (значение F принимали равными 0,50–0,85 [6]). В настоящей работе $F=0,85$; в нашей предыдущей статье [11], где проводили соопоставление M_c , рассчитанное по набуханию ПДМС в бензоле и по квазиравновесному модулю упругости, соответствие между значениями M_c , полученными этими двумя методами, достигалось при $F=1$, что в действительности не совсем точно, так как модуль упругости фиксирует двойную сетку — зацеплений и химических связей.

Значение параметра Хаггинса χ_1 для системы ПДМС – толуол было вычислено с учетом его зависимости от объемной доли набухшего каучука по аналогии со значением χ_1 , приводимым Флори в работе [14] для ПДМС, набухшего в бензole: $\chi_1 = 0,484 + 0,330 U_{2m}$.

Было приготовлено по 10 образцов исследуемой композиции и проведено определение Q_∞ в бензole и толуоле. Рассчитанные по формуле Флори значения M_c образцов, набухших в бензole, приравняли к значениям M_c образцов, набухших в толуоле, и, используя известное значение χ_1

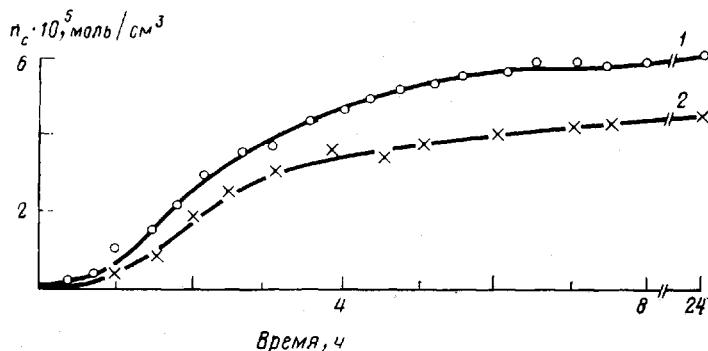


Рис. 3. Изменение числа молей отрезков цепи между узлами сетки в единице ее объема n_c в процессе структурирования ПДМС при 20°, рассчитанное по модулю упругости (1) и по равновесному набуханию ПДМС в толуоле (2)

для системы ПДМС – толуол (0,465) [15], получили аналогичную приведенной выше формуле зависимость: $\chi_1 = 0,465 + 0,330 U_{2m}$. Рассчитанные по этому уравнению значения M_c в процессе структурирования каучука представлены на рис. 2, из которого следует, что M_c выходит на равновесное значение через 1 сут. Из данных пяти параллельных опытов среднее значение $M_c = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$, что меньше предсказываемого теорией высокоэластичности [10], согласно которой M_c должна быть равна M_n каучука до реакции структурирования.

Вероятно, разветвления, имеющиеся в промышленном каучуке, понижают величину ММ отрезков цепи между по-перечными связями. Значения M_c меньше заданного получены и в работе [16] при изучении гелей на основе ПДМС.

В процессе вулканизации каучука было определено изменение во времени числа молей отрезков цепи между узлами сетки в единице ее объема n_c по формулам: $n_c = \rho/M_c$ и $n_c = G/FRT$, где G – динамический модуль упругости; $F=0,85$; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура [17]. Как видно из рис. 2, изменение модуля упругости завершается выходом на асимптотическое значение, т. е. имеет такой же характер, что и изменение Q_∞^{-1} и γ . Изменения n_c , вычисленные по указанным формулам (рис. 3), симбатны, т. е. такой макроскопический параметр, как модуль упругости, действительно отражает макрокинетику процесса нарастания поперечных связей.

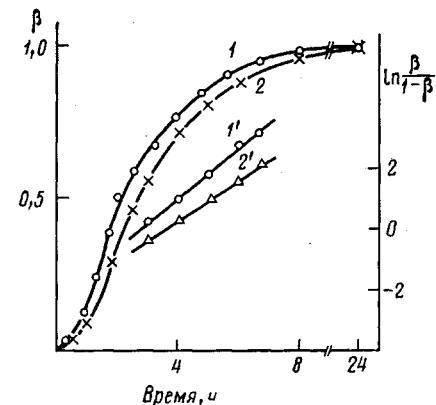


Рис. 4. Изменение степени превращения β (1, 2) и функции $\ln \frac{\beta}{1-\beta}$ (1', 2') в процессе вулканизации ПДМС при 20°, рассчитанное по модулю упругости (1, 1') и по равновесному набуханию ПДМС в толуоле (2, 2')

Для изучаемого процесса была рассчитана степень превращения β по формуле $\beta = \frac{n_c - n_{c0}}{n_{c\infty} - n_{c0}}$ (n_c , n_{c0} и $n_{c\infty}$ – текущее, начальное и конечное значения n_c), которая аналогична предлагаемой нами в работе [11] формуле $\beta = \frac{G - G_0}{G_\infty - G_0}$, где G , G_0 и G_∞ – текущее, начальное и конечное значения G (рис. 4). Поскольку процесс вулканизации ПДМС в изотермических условиях может быть описан уравнением вида $\beta = k(1-\beta)(1+C\beta)$ (k – константа начальной скорости реакции, а C – константа ее автоускорения), то перестроив зависимость $\beta(t)$ в координатах $\ln \frac{\beta}{1-\beta} - t$, графически можно определить значения k и C по методике, описанной в работе [11] (рис. 4). Как следует из этого рисунка, значения функции $\ln \frac{\beta}{1-\beta}$, рассчитанной по модулю упругости и по равновесному набуханию ПДМС в толуоле, близки и соответственно близки значения константы k , вычисленной на основании этой функции: $k_g = 1,1 \cdot 10^{-3}$ и $k_{n_c} = 0,85 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹; значения константы C совпадают ($C = 12,2$).

Таким образом, двумя независимыми методами, один из которых (зольгель-анализ) основан на дискретных измерениях, а другой (реокинетический) – на непрерывных, были получены хорошо согласующиеся данные по кинетике вулканизации ПДМС и рассчитаны параметры его сетки, что открывает возможности более детального изучения отдельных стадий этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975, с. 112.
2. Северный В. В., Минасьян Р. М., Минскер Е. И. В кн.: Новые направления в химии кремнийорганических соединений/Под ред. Миронова В. Ф. М.: ГНИИХТЭОС, 1981, с. 140.
3. Mark J. E., Sullivan J. L. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 3, p. 1006.
4. Mark J. E. Macromol. Chem., 1979, Suppl. 2, p. 87.
5. Andrade A. L., Llorente M. A. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 4, p. 632.
6. Mark J. E., Llorente M. A. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 2, p. 2282.
7. Mark J. E. Rubber Chem. and Technol., 1982, v. 55, № 4, p. 4123.
8. Valles E. M., Macosco C. W. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 4, p. 1232.
9. Macknight W. J., Chundary D. Polymer Preprints, 1983, v. 27, № 2, p. 67.
10. Flory P. J. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 119.
11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Народицкая Е. Я., Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10,
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 288.
13. Карасев Г. П., Рамш А. С., Богданов В. П., Корольков З. С. Каучук и резина, 1976, № 11, с. 53.
14. Flory P. J., Tatara J. J. Polymer Sci., 1975, v. 13, № 4, p. 683.
15. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 438.
16. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 254.
17. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 240.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт химической
промышленности
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»
Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.X.1984